

252-69

AU 157 48506

J6 0118785

JUN 1985

| | | | |
|--|--|-----------------|-----|
| 85-192701/32 KAWASAKI HEAVY IND KK 29.11.83-JP-226161 (26.06.85) C09k-05 F25b-15 Absorbent for refrigerator - comprises lithium bromide, methanol and water | G04 J07 Q75 KAWJ 29.11.83 *J6 0118-785-A | G(4-B1) J(7-A8) | 079 |
| C85-083974 Absorbent for absorption refrigerator comprises LiBr, methanol up to 1.5 wt% water and opt. 50-5000 ppm corrosion inhibitor. ADVANTAGE - Absorbent has high performance index and high workability. It enables air-cooling of absorber and condensor and the generation of low temp. of up to 0 deg.C. Crystallisation is prevented. Corrosion inhibitor is pref. tolylazole or benzotriazole. (6pp Dwg.No.0/3) | | | |

© 1985 DERWENT PUBLICATIONS LTD.
128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England
US Office: Derwent Inc. Suite 500, 6845 Elm St. McLean, VA 22101
Unauthorised copying of this abstract not permitted.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-118785

⑪ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)6月26日

C 09 K 5/00
F 25 B 15/00

6755-4H
B-7219-3L

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 吸収冷凍機用吸収液

⑮ 特 願 昭58-226161

⑯ 出 願 昭58(1983)11月29日

| | | | | |
|---------|------------|-----|--------------|-------------------|
| ⑰ 発 明 者 | 松 村 | 宏 之 | 明石市川崎町1番1号 | 川崎重工業株式会社技術研究所内 |
| ⑰ 発 明 者 | 庄 司 | 恭 敏 | 明石市川崎町1番1号 | 川崎重工業株式会社技術研究所内 |
| ⑰ 発 明 者 | 高 畠 | 修 蔵 | 草津市青地町1000番地 | 川崎重工業株式会社滋賀工場内 |
| ⑰ 発 明 者 | 中 島 | 邦 彦 | 草津市青地町1000番地 | 川崎重工業株式会社滋賀工場内 |
| ⑰ 出 願 人 | 川崎重工業株式会社 | | | 神戸市中央区東川崎町3丁目1番1号 |
| ⑰ 代 理 人 | 弁理士 塩 出 真一 | | | |

明 細 書

1. 発明の名称

吸収冷凍機用吸収液

2. 特許請求の範囲

1 臭化リチウムと、メタノールと、水 1.5 wt %以下とからなる吸収冷凍機用吸収液。

2 臭化リチウムと、メタノールと、水 1.5 wt %以下と、有機防食剤 50 ~ 5000 ppm とからなる吸収冷凍機用吸収液。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、吸収冷凍機に使用される吸収液、詳しくは臭化リチウム(LiBr)を吸収剤とし、メタノールを冷媒とする吸収液組成物に関するものである。

吸収冷凍機は、冷暖房などの空気温度調節および冷凍などを目的とし、冷媒液が蒸発する際の蒸発潜熱を利用し低温を発生させるとともに、蒸発した冷媒蒸気が吸収液に吸収されることにより低温を維持させるものである。

吸収冷凍機の構成は第1図に示す如くであり、

主要機器は再生器1、凝縮器2、吸収器3、蒸発器4、熱交換器5よりなる。再生器1は外部熱源(石油燃料、都市ガス、蒸気、排ガスなど)により吸収液を加熱し、冷媒を蒸発させ吸収液を濃縮させる。ここで吸収液は濃液となる。凝縮器2は再生器1より蒸発分離した冷媒蒸気を冷却し液化させる。吸収器3では再生器1より送られた濃液が蒸発器4で蒸発した冷媒蒸気を吸収する。ここで吸収液は希液となる。吸収器3は凝縮熱、混合熱により温度上昇が生じるため外部冷却水にて冷却される。蒸発器4では凝縮器2より送られた冷媒を蒸発させ、蒸発潜熱にて低温の冷液(熱媒体)を発生させるものである。熱交換器5では、吸収液(濃液)と吸収液(希液)とを熱交換させる。これらの構成機器において、再生器1は外部熱源によつて加熱せられ、吸収器3および凝縮器2は通常、冷却水にて冷却され、蒸発器4にて冷液が発生する。一方、吸収液は、再生器→吸収器→再生器の順で、冷媒は、再生器→凝縮器→蒸発器→吸収器→再生器の順で、外部冷却水は、吸収器→

凝縮器の順で送られる。

この操作を定常的に連続させることにより、継続的な冷凍機能を発揮する。このような吸収冷凍機に使用される吸収液においては、吸収剤の溶解度が大きくかつ蒸気圧降下が大きく、吸収剤の晶出温度が低いことが必要である。また冷媒としては蒸発潜熱が大きいことが望まれる。

このため、従来吸収冷凍機にて使用されている吸収液は、冷媒として水、吸収剤としてLiBrなどのハロゲン化リチウムを使用するものが代表的である。現在、冷暖房などの空調用の吸収冷凍機はほとんど全てにおいて、このLiBr-水系吸収液が使用されている。このLiBr-水系吸収液は、水の蒸発潜熱が大きいため成績係数が大きく、かつ吸収液の蒸気圧降下が大きく、また低粘性で比重が比較的小さく取扱い性の点でも良好であり、吸収液としてすぐれた特性を有する。しかしながら、(1)冷凍サイクル上吸収器、凝縮器の空冷化ができないこと、(2)水の凍結温度が0℃であるため0℃以下の低温発生ができないことなどの短所が

あり、これらが吸収冷凍機の適用範囲の拡大を制限するものともなっている。そこで、新しい領域での吸収冷凍機の適応を図るには、LiBr-水系以外の高性能の吸収液が必要である。一方、LiBr-水系以外の吸収液として、アンモニアを冷媒とし水を吸収剤とする吸収液、弗素原子を有する炭化水素系を冷媒としこの冷媒を吸収する有機物を吸収剤とする吸収液なども知られている。しかしながら、アンモニア系吸収液はその毒性が使用上の問題であり、弗素原子を有する炭化水素系吸収液では成績係数が著しく小さく、いずれもLiBr-水系吸収液に較べると性能面で大幅に見劣ることが明らかである。このように、その他の吸収液を含めても、臭化リチウム-水系吸収液の欠点をおきない吸収冷凍機の適用分野の拡大を可能にするためのすべての点を満足できる吸収液は未だ見出されていない。

本発明は上記に鑑み、本発明者らが見い出したものであり、LiBrを吸収剤としメタノールを冷媒とするとともに両者を混合せしめた溶液中の水

分量を1.5 wt%以下、望ましくは1.0 wt%以下とする吸収液によつて、成績係数が大きくかつハンドリング性が良好であるとともに、吸収器、凝縮器の空冷化、また0℃以下の低温の発生化などを可能ならしめ、LiBr-水系吸収液では困難なる吸収冷凍機の新規分野への適用を可能ならしめる吸収冷凍機用吸収液を提供するものである。

以下、本発明の構成を詳細に説明する。メタノールは蒸発潜熱が大きく吸収液用冷媒に用いる際には成績係数が大きくなる。またLiBrの溶解度も大きくかつ蒸気圧降下も大なるため、LiBr-メタノール吸収液は下記のとれた特徴を有し、これはLiBr-水系吸収液にはない長所であり、吸収冷凍機の新規分野への適用を可能ならしめるものである。

- (1) 冷凍サイクル上、吸収器、凝縮器の空冷化が可能であること。(クーリングタワーなどの水冷却設備が不要であり、設備が簡素化する。)
- (2) 0℃以下の低温の発生が可能である。(冷蔵分野にも適用し得る。)

- (3) 冷媒の蒸気圧が大きいため吸収器、蒸発器のコンパクト化が可能であること。(吸収器、蒸発器における伝熱面を小さくし得る。)

しかしながら、従来LiBr-メタノール吸収液は吸収液の約35～50 wt%の低濃度域での晶析、即ちLiBr-メタノール吸収液のデューリング線図における冷凍サイクルの近傍に存在する晶析線の存在が大きな問題とされていた。これは吸収液が20～30℃の比較的高い温度で晶析するため、吸収冷凍機の運転時の温度管理ならびに運転停止時の晶析防止対策が極めて複雑となるためである。なおこのLiBr-メタノール吸収液に多量の水(例えば10 wt%以上)を添加することによつて低濃度域での晶析が発生しなくなることが知られているが、多量の水の添加によつて蒸気圧が小さくなるなどLiBr-メタノール吸収液の長所が大幅に低減するため適切な改良方法とは云えない。

本発明者らは、LiBr-メタノール吸収液につき鋭意研究の結果、低濃度域での晶析物質はLiBr

の結晶ではなく、LiBrのメタノール化物であることならびにLiBr-メタノール吸収液中の水分量が1.5 wt%以下であれば低濃度域での晶析が発生しないことを明らかにした。即ち、該吸収液中の水分量を1.5 wt%以下とすることにより、低濃度域の晶析を防ぎLiBr-メタノール吸収液の長所を充分に生かし得る吸収液とすることを見いだしたものである。

第2図にLiBr-メタノール吸収液におけるLiBrのメタノール化物の晶析線を示す。吸収液中の水分量が1.0 wt%、1.5 wt%、2.0 wt%と大きくなるにしたがつて吸収液の晶析温度が高くなり、とくに2.0 wt%では吸収液濃度38~45 wt%における晶析温度が約28~30℃であり、運転休止時には通常の室温下で晶析が発生する。一方、吸収液中の水分量が1.0 wt%以下の際にはこの吸収液の低濃度域での晶析は0℃以上の温度では発生しないことが見い出された。またLiBr-メタノール吸収液における腐食性は元来極めて小さいものであるが、吸収液の製作時

ならびに冷却運転時等における空気中の水分等のもれこみなどによつて極めて少量(例えば0.1 wt%)の水分が吸収液に存在するおそれがあり、この微量による装置材料の腐食性も長期間のメンテナンスフリーの要求される際には問題となる。従来、LiBr-水系吸収液では防食剤としてモリブデン酸リチウム、クロム酸リチウム、硝酸リチウムなどの無機インヒビターが使用されているが、これらはいづれも酸化作用が強く、メタノールを酸化分解させるためLiBr-メタノール吸収液には使用できない。このため、本発明では酸化作用を持たないトリルトリアゾール、ベンゾトリアゾールなどの有機防食剤を50~5000 ppmの濃度で吸収液に添加することにより、微量水分による腐食を抑制するものである。

つぎに実施例および比較例について説明する。冷液発生機能に係わる実施例および比較例は次の条件下によるものである。

冷凍サイクル 一重効用
蒸発器冷却温度 空調用：5℃

冷凍用：-5℃

吸収液の濃度差 5~7 wt%

(濃液と希液の濃度差)

吸収器、凝縮器温度 第1表に示す。

第1表 (℃)

| | | 吸収器 | 凝縮器 |
|-------|-----|-----|-----|
| 空 冷 式 | | 50 | 55 |
| | 空調用 | 35 | 40 |
| 水冷式 | 冷凍用 | 35 | 35 |

成績係数 吸収液の蒸気圧、潜熱、比熱、混合熱に関する物性値をベースとする理論計算による。熱損失10%、熱交換率70%とする。

比較例1

本例は冷暖房などの空調用に適用される代表例であり、臭化リチウム-水系の吸収液を用い、第2表に示す条件で実験した。蒸発器温度は5℃となり、これより15℃の空調用の冷風が得られた。成績係数は0.675であつた。また空調サイクルは

第3図においてA-B-C-Dで示す如くであつた。

比較例2

臭化リチウム-水系の吸収液を用い、第2表に示す条件で実験した。空冷で吸収器温度が50℃と高いために、第3図に示すように冷凍サイクルA'-B'-C'-D'中に臭化リチウムの晶出線が存在し、冷凍サイクルとして成り立たなかつた。

実施例1

本例は冷暖房などの空調用に適用される例であり、臭化リチウム-メタノールの吸収液を用い、第2表に示す条件で実験した。なお水分は0.5 wt%であつた。蒸発器温度は5℃であり、15℃の空調用の冷風が得られた。成績係数は0.610であり、比較例1の場合と較べて遜色はなかつた。空調サイクルは第2図においてA'-B'-C'-D'で示す如くであつた。

実施例2

本例は冷暖房などの空調用に適用されるものであり、臭化リチウム-メタノールの吸収液を用い、

第2表に示す条件で実験した。なお水分は0.5wt%であつた。蒸発器温度は比較例1、実施例1と同様に5℃であり、空調用として15℃の冷風が得られた。成績係数は0.651であり、従来型の代表例である比較例1と較べて遜色はなかつた。空調サイクルは第2図においてA-B-C-Dで示す如くであつた。

実施例3

本例は0℃以下の低温を要する冷媒用に適用されるものであり、臭化リチウム-メタノールの吸収液を用い、第2表に示す条件で実験した。なお水分は0.5%であつた。蒸発器温度は-5℃であり、0~-2℃のブラインが得られた。成績係数は0.628であり、比較例1に較べて遜色はなかつた。冷凍サイクルは第2表においてA*-B*-C*-D*で示す如くであつた。なお吸収液(濃液、希液)の濃度を大きくすることによつて、より低温の発生が可能である。

(以下余白)

表 2

| | 比較例1 | 例2 | 実施例1 | 例2 | 例3 |
|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | | | | | |
| 吸収液組成 | 水 | 水 | メタノール | 水 | 水 |
| 吸収剤 | 臭化リチウム | 臭化リチウム | 臭化リチウム | 臭化リチウム | 臭化リチウム |
| 適用目的 | 空調用 | 空調用 | 空調用 | 空調用 | 冷媒用 |
| (吸収器) 凝縮器 冷却方式 | 水 冷 | 空 冷 | 空 冷 | 水 冷 | 水 冷 |
| 吸収液濃度範囲 | 55~60wt% | 55~60wt% | 45~52wt% | 39~44wt% | 46~53wt% |
| 蒸発器温度 | 84℃ | 84℃ | 110℃ | 80℃ | 90℃ |
| 蒸発器温度 | 5℃ | 5℃ | 5℃ | 5℃ | -5℃ |
| 成績係数 | 0.675 | 0.675 | 0.610 | 0.651 | 0.628 |
| 冷凍サイクルの経路 | 通常の冷凍サイクル | 通常の冷凍サイクル | 通常の冷凍サイクル | 通常の冷凍サイクル | 通常の冷凍サイクル |

つきに有機防食剤による防食効果に係わる実験例を示す。

実験例

メタノール臭化リチウム溶液中で約2000Hr、150℃の真空中でSS41普通鋼の腐食試験片を用いた腐食試験を実施した。その結果は第3表のとおりであり、防食剤がない場合と比較し、腐食速度は10~20%にまで軽減されていることを確認した。

第 3 表

| | 防食剤の液中濃度 | 腐食速度 |
|---------------|----------|----------------------------|
| 試験1 防食剤なし | — | 4~6mg/cm ² /day |
| 例2 ベンゾトリアゾール | 50mg/ℓ | 0.4~0.5 " |
| 例3 トリルトリアゾール | 50mg/ℓ | 0.6~0.9 " |
| 例4 モリブデン酸リチウム | 50mg/ℓ | 0.5~1.0 " |

ただしモリブデン酸リチウム添加液中からは、ホルムアルデヒドが検出されたため、腐食防止効果は認められるものの、吸収冷媒水機用吸収液の防食用添加剤として好ましくないことを確認した。

以上説明した如く、LiBrを吸収剤、メタノール

を冷媒とするとともに両者を混合せしめた吸収液中の水分量を1.5wt%以下とする吸収液においては、従来、LiBr-メタノール吸収液において問題とされていた吸収液の低濃度域での晶析現象がなくなり、メタノールを冷媒とすることによる特徴を生かし、吸収器、凝縮器の空冷化によるクーリングタワーなどの水冷却設備の不要化ならびに0℃以下の低温発生、さらにまた冷媒蒸気圧が大きいことによる吸収器、凝縮器における伝熱面の小型化などによる吸収冷媒機の適用範囲の大幅な拡大に寄与する技術として極めて有益である。また吸収冷媒水機は長期間にわたつてメンテナンスフリーであることが要求されるものであり、系内の腐食は水素ガスの蓄積による冷凍能力の低下や配管などからの液の漏洩をもたらす、きわめて好ましくない現象である。したがって、メタノール冷媒の特徴を生かした冷媒水機を実現ならしめるために、本発明に示した有機防食剤を含むLiBr-メタノール吸収液を用いることはきわめて有益である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は吸収冷凍機の基本的な構成図、第2図はLiBr-メタノール吸収液のデューリング線図、第3図はLiBr-水吸収液のデューリング線図である。

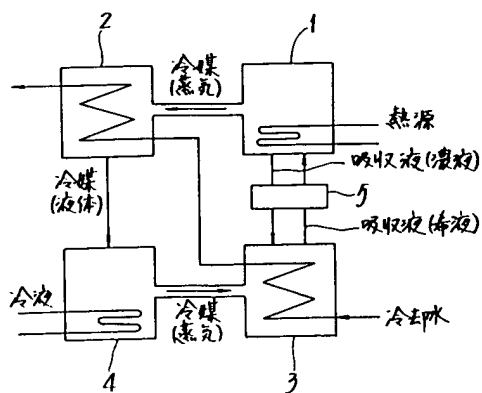
1…再生器、2…凝縮器、3…吸収器、4…蒸発器、5…熱交換器

出 願 人 川崎重工業株式会社

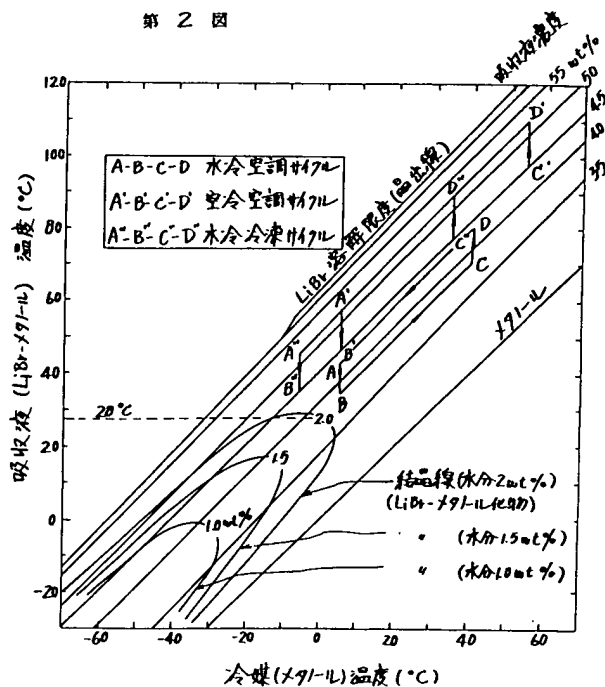
代 理 人 弁理士 塩 出 真 一



第 1 図



第 2 図



第 3 図

